

10/509222

PCT/JP 03/03525

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

11.04.03

24 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 5月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-138144

[ST.10/C]:

[JP2002-138144]

出 願 人

Applicant(s):

帝人化成株式会社

REC'D 06 JUN 2003

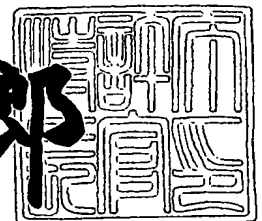
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3037175

【書類名】 特許願

【整理番号】 P35926

【提出日】 平成14年 5月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 69/00
C08K 3/04
C08G 64/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社
社内

【氏名】 池田 幸紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社
社内

【氏名】 徳田 俊正

【特許出願人】

【識別番号】 000215888

【氏名又は名称】 帝人化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011534

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702397

【包括委任状番号】 0203229

【プルーフの要否】 要

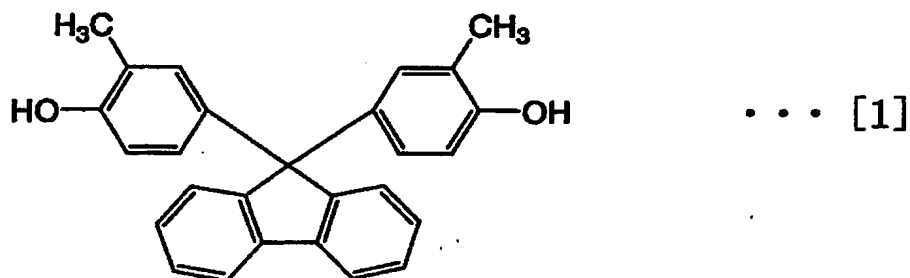
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高耐熱導電性ポリカーボネート樹脂組成物

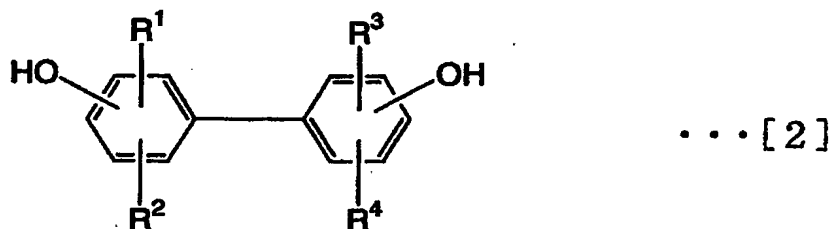
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 全芳香族ジヒドロキシ成分の 5～95 モル%が下記式 [1] で表される 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、95～5 モル%が下記一般式 [2]

【化 1】



【化 2】



[式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1～9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基またはハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1～20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO、または COO 基である] で表される芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体、および (B) 炭素系充填材からなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) ポリカーボネート共重合体を 40～99 重量%、および (B) 炭素系充填材を 60～1 重量%含有することを特徴とする請求項 1 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】 一般式 [2] で表される芳香族ジヒドロキシ成分が 2, 2-

ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンである請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 上記請求項1記載の組成物を用いて成形された高耐熱導電性部品。

【請求項5】 上記高耐熱導電性部品が半導体、メモリ又はハードディスクの搬送トレイである請求項4記載の高耐熱導電性部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関する。更に詳しくは耐熱性が良好であり、かつ導電性に優れ、皮膚に対する刺激性がなく、さらに吸水率の低い、パソコンや携帯電話等のOA機器部品、自動車部品、電気・電子部品、機械部品など、特に半導体、メモリ又はハードディスクの搬送トレイに好適に用いることのできる高耐熱導電性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（以下、“ビスフェノールA”と称することがある）にカーボネート前駆体物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているためにエンジニアリングプラスチックとして、単独あるいは他の熱可塑性樹脂、ガラス繊維、炭素繊維などを配合した樹脂組成物として多くの分野に広く使用されている。しかしながら、近年より耐熱性ならびに導電性に優れた材料が望まれている。

【0003】

耐熱性を改善したポリカーボネートについては、種々のものが知られている（例えば特開平6-25401号公報、特開平7-52270号公報、特開平6-192411号公報、特開平11-306823号公報、特開平11-35815号公報等）。しかしながら、これらのポリカーボネートは十分な導電性を持っていないため、電気・電子機器の分野に用いることは不適當であった。

【0004】

この点を改良したものとして、特開平7-268197号公報に9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの構造を含むポリカーボネート共重合体と、無機充填材との樹脂組成物が知られている。この中には耐熱性と共に、導電性を有するものも含まれているが、該明細書に記載されている9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンは重合時の反応性が低く、芳香族ポリカーボネート共重合体を得ることが困難な上、溶融押出や成形時に分解などにより発生する9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン由来の蒸気には強い刺激性があり、皮膚を侵すことが問題とされてきた。特に樹脂に各種添加剤をコンパウンドする際、添加剤の中にはポリカーボネート樹脂の分解を促進するものもあり、これらを配合した樹脂組成物を扱う際には特に問題となっていた。さらに、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンから成る芳香族ポリカーボネート共重合体は吸水率が高く、該ポリカーボネート共重合体からなる成形体を高温で繰り返し処理した場合、機械的物性が低下したり、クラックが発生する欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐熱性と導電性を有し、かつ皮膚に対する刺激性がなく、さらに吸水率の低いポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。本発明者はこの目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンと特定の芳香族ジヒドロキシ成分を使用することにより得られた芳香族ポリカーボネート共重合体に導電性充填材を配合することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

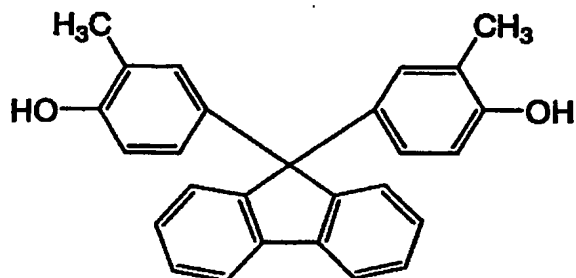
【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、本ポリカーボネート樹脂組成物は(A)全芳香族ジヒドロキシ成分の5~95モル%が下記式[1]で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン

【0007】

【化3】



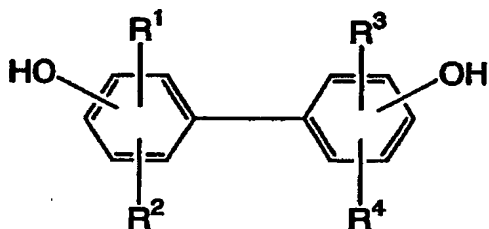
... [1]

【0008】

95～5モル%が下記一般式 [2]

【0009】

【化4】



... [2]

【0010】

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基またはハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO、またはCOO基である〕で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体、および (B) 炭素系充填材から構成される。

【0011】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体 (A) は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として、9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン (以下、“ビスクレゾールフルオレン”と略することがある) が全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%、好ましくは7～90モル%、さらには10～85モル%含まれることが好ましい。ビスクレゾールフルオレンの含有量が5モル%未満の場合、耐熱性を十分に改善することが難しい。一方、ビスクレ

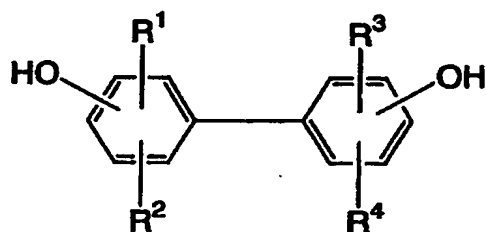
ゾールフルオレンの含有量が95モル%より多い場合、樹脂組成物の熔融流動性が低下し、成形が困難となるため好ましくない。

【0012】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体（A）におけるビスクレゾールフルオレンとの共重合成分としてのジヒドロキシ成分は、下記一般式〔2〕

【0013】

〔化5〕



...〔2〕

【0014】

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基またはハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO、またはCOO基である〕で表される芳香族ジヒドロキシ成分であることが好ましい。

【0015】

このような芳香族ジヒドロキシ成分は、通常ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えば4，4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（“ビスフェノールA”）、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン（“ビスフェノールC”）、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3，3'-ビフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル）プロパン、2，2-ビス（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパ

ン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2-ビス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(“ビスフェノールZ”)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルジフェニルスルホキシド、1, 3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン(“ビスフェノールM”)、1, 4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン等が挙げられる。中でも、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールM、ビスフェノールZが好ましく、殊にビスフェノールAが好ましい。また、これらは単独または二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0016】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体(A)において用いられる上記一般式[2]で示される芳香族ジヒドロキシ成分は、全芳香族ジヒドロキシ成分の95～5モル%、好ましくは93～10モル%、さらに好ましくは90～15モル%である。一般式[2]で示される芳香族ジヒドロキシ成分が95モル%より多い場合、耐熱性が不足するため好ましくない。また5モル%未満の場合、熔融流

動性が不足し、成形が困難となるため好ましくない。

【 0 0 1 7 】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、それぞれ通常の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

【 0 0 1 8 】

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは芳香族ジヒドロキシ成分のジハロホルメート等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

上記芳香族ジヒドロキシ成分とカーボネート前駆体を界面重合法または溶融法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。

【 0 0 2 0 】

界面重合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ n -ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ n -ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常 0 ～ 4 0 ℃、反応時間は 1 0 分 ～ 5 時間程度、反応中の p H は 9 以上に保つのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

溶融法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステ

ルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常 $120 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲である。反応後期には系を $1.3 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常 $1 \sim 4$ 時間程度である。

【0022】

カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数 $6 \sim 10$ のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、*m*-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0023】

また、溶融法において重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0024】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られたポリマーは、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

【0025】

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0026】

【化6】



【0027】

[式中、Aは水素原子または炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリアルアルキル基を示し、rは1～5、好ましくは1～3の整数を示す。]

前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0028】

また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の熔融流動性が改良され、成

形加工が容易となるばかりでなく、基板としての物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I-a] ~ [I-h] で表される。

【0029】

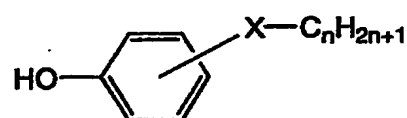
【化7】



... [I-a]

【0030】

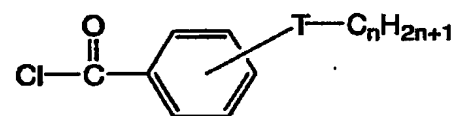
【化8】



... [I-b]

【0031】

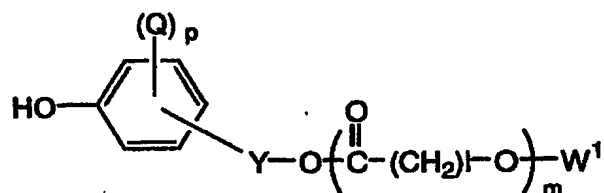
【化9】



... [I-c]

【0032】

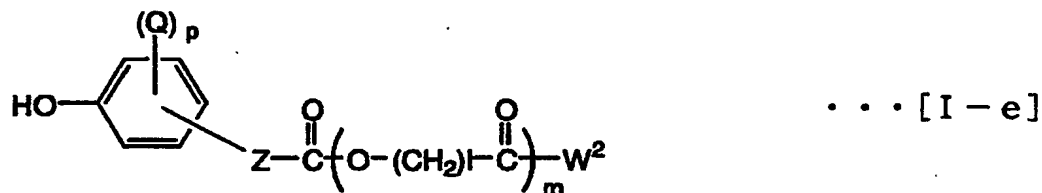
【化10】



... [I-d]

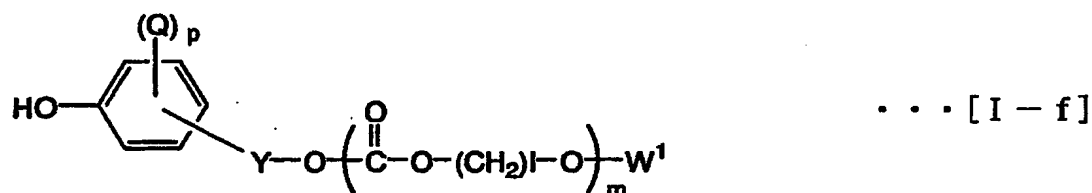
【0033】

【化11】



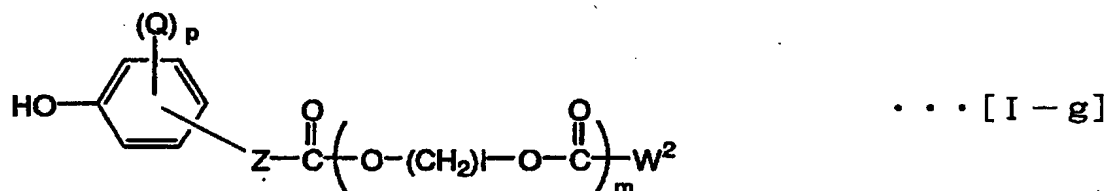
【0034】

【化12】



【0035】

【化13】



【0036】

【化14】



【0037】

[各式中、Xは-R-O-、-R-CO-O-または-R-O-CO-である、ここでRは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合または上記Xと同様の結合を示し、nは10～50の整数を示す。

【0038】

Qはハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基を示し、pは0～4の整数を示し、Yは炭素数1～10、好ましくは1

～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、 W^1 は水素原子、 $-CO-R^{13}$ 、 $-CO-O-R^{14}$ または R^{15} である、ここで R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

【0039】

1は4～20、好ましくは5～10の整数を示し、mは1～100、好ましくは3～60、特に好ましくは4～50の整数を示し、Zは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、 W^2 は水素原子、炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。]

これらのうち好ましいのは、[I-a] および [I-b] の置換フェノール類である。この [I-a] の置換フェノール類としては、nが10～30、特に10～26のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンシルフェノールなどを挙げることができる。

【0040】

また、[I-b] の置換フェノール類としてはXが $-R-CO-O-$ であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンシルが挙げられる。

【0041】

前記一般式 [I-a] ～ [I-g] で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p位またはo位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

【 0 0 4 2 】

前記単官能フェノール類は、得られた芳香族ポリカーボネート共重合体の全末端に対して少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは2種以上混合して使用してもよい。

【 0 0 4 3 】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが、全二価フェノール成分の80モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式[I-a]～[I-g]で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明における芳香族ポリカーボネート共重合体はそのポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した比粘度が0.17～0.55の範囲のものが好ましく、0.21～0.45の範囲のものがより好ましい。比粘度が0.17未満では成形品が脆くなり、0.55より高くなると熔融粘度および溶液粘度が高くなり、取扱いが困難になるので好ましくない。

【 0 0 4 5 】

本発明における芳香族ポリカーボネート共重合体は、昇温速度20℃/minにて測定したガラス転移温度(Tg)が150℃以上であることが好ましい。さらには155℃であることが好ましい。Tgが150℃以下では耐熱性が十分でなく、耐熱用途への使用が困難となるので好ましくない。

【 0 0 4 6 】

一方、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(B)成分の炭素系充填材としては、例えば、炭素繊維、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレン等が挙げられる。導電性改良の効果及びコストの面から、特に炭素繊維、カーボンブラックが好ましい。まず、炭素繊維としては、特に制限がなく公知の各種炭素繊維、例えばポリアクリロニトリル、セルロース、ピッチ、レーヨン、リグニン、炭化水素ガス等を用いて製造される炭素質繊維や

黒鉛質繊維であり、特に繊維強度に優れるポリアクリロニトリル系の炭素繊維が好ましい。また炭素繊維は繊維表面をオゾン、プラズマ、硝酸、電解等に代表される現在公知の方法により酸化処理することも可能であり、樹脂成分との密着性を増加するため好ましく行われる。炭素繊維は通常チョップドストランド、ローピングストランド、ミルドファイバーなどの形状である。

【0047】

かかる炭素繊維に導電性等を付与するために、繊維表面に金属コートを施しうる。金属コート炭素繊維の直径は $6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。金属コート炭素繊維は、炭素繊維に公知のメッキ法及び蒸着法等でニッケル、銅、コバルト、銀、アルミニウム、鉄等及びこれらの合金等の金属をコーティングしたものである。かかる金属は導電性、耐食性、生産性、更に経済性の観点からニッケル、銅及びコバルトから選ばれる1種または2種以上の金属が好ましく、特に好ましくはニッケルコート炭素繊維である。

【0048】

またこれらの炭素繊維は、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂等の各種のサイジング剤で集束されたものが好適に使用でき、好ましくはエポキシ樹脂および／またはウレタン樹脂が挙げられる。

【0049】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(B)成分のカーボンブラックとしては、従来公知のケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラック等を挙げることができる。これらのカーボンブラックの中で、特にケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラックが好ましい。

【0050】

本発明の樹脂組成物は、前記の(A)ポリカーボネート共重合体および(B)炭素系充填材からなるものであり、それら各成分の配合割合は、状況により異なり、各種各様であるが、一般には(A)ポリカーボネート共重合体が40～99重量%、好ましくは50～90重量%および(B)炭素系充填材が60～1重量

%、好ましくは50～10重量%からなるものである。ここで、(B)が1重量%未満では、導電性の向上効果が小さくなりやすい。また、60重量%を超えると、流動性が低下し、樹脂の混練及び成形が困難になるおそれがあり好ましくない。

【0051】

本発明において、上記炭素系充填材以外にも(C)成分として、樹脂の剛性あるいは導電性を改善するために様々な無機充填材を添加することができる。これらの無機充填材としては例えば、ガラス材、金属系充填材、無機質の各種充填材が挙げられる。

【0052】

無機充填材として用いられるガラス材としては、例えば、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスパウダー等を用いることができる。ここで、用いられるガラス材としては、Aガラス、Cガラス、Eガラス等のガラス組成を特に限定するものでなく、場合により TiO_2 、 Zr_2O 、 BeO 、 CeO_2 、 SO_3 、 P_2O_5 等の成分を含有するものであってもよい。但しより好ましくは、Eガラス(無アルカリガラス)がポリカーボネート共重合体に悪影響を及ぼさない点で好ましい。ガラス繊維は溶融ガラスを種々の方法にて延伸しながら急冷し、所定の繊維状にしたものである。かかる場合の急冷および延伸条件についても特に限定されるものでない。また断面の形状は一般的な真円状の他に、真円状の繊維を平行に重ね合わせたものに代表される各種の異形断面形状のものを使用してもよい。さらに真円状と異形断面形状の混合したガラス繊維であってもよい。かかるガラス繊維は、平均繊維径が $1\sim 25\mu m$ 、好ましくは $5\sim 17\mu m$ である。平均繊維径が $1\mu m$ 未満のガラス繊維を使用したのでは、成形加工性がそこなわれ、平均繊維径が $25\mu m$ より大きいガラス繊維を使用したのでは、外観が損なわれ、補強効果も十分ではない。

【0053】

かかるガラス繊維に導電性等を付与するために、繊維表面に金属コート进行。この金属コートガラス繊維の直径は $6\sim 20\mu m$ が特に好ましい。金属コートガラス繊維は、ガラス繊維に公知のメッキ法及び蒸着法等でニッケル、銅、

コバルト、銀、アルミニウム、鉄等及びこれらの合金等の金属をコーティングしたものである。かかる金属は導電性、耐食性、生産性、更に経済性の観点からニッケル、銅及びコバルトから選ばれる1種または2種以上の金属が好ましい。

【0054】

本発明で使用する金属系充填材は、特に制限する必要はなく、金属繊維や金属コート繊維、金属フレークをいい、材質としては例えばステンレス、アルミニウム、銅、黄銅等の金属等があげられる。これらは二種以上併用することもできる。金属繊維の直径は4～80 μm が好ましく、6～60 μm が特に好ましい。

【0055】

本発明に用いられるガラスフレークおよび金属フレークとしては、平均粒径が10～1000ミクロンのものが好ましく、かつその平均粒径を(a)、厚さを(c)とした時、(a)/(c)比が5～500のものが好ましく、6～450のものがより好ましく、7～400のものがさらに好ましい。平均粒径が10ミクロン未満もしくは(a)/(c)比が5未満であると剛性が十分でなく、平均粒径が1000ミクロンを超えるかもしくは(a)/(c)比が500を超えると成形品の外観およびウエルド強度が悪くなり好ましくない。ここでいうガラスフレークおよび金属フレークの平均粒径とは、標準ふるい法により求められる粒度の重量分布のメジアン径として算出されるものである。

【0056】

その他、無機質の各種充填材としては、例えば、チタン酸カリウムウイスキー、ほう酸アルミウイスキー、炭化ケイ素ウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー等のウイスキー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、カオリン、アスベスト、珪酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、ワラストナイト、グラファイト、鉄粉、鉛粉、アルミニウム粉などを用いることもできる。

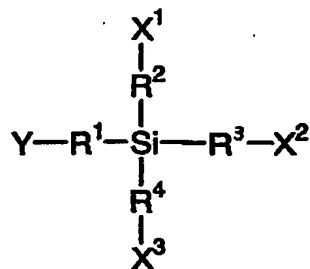
【0057】

かかる無機充填材はシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等で表面処理されているものが好ましい。特にはシラン

カップリング剤が好ましい。この表面処理により、ポリカーボネート共重合体の分解が抑制されるとともに、密着性をより向上させることにより、本発明の目的である機械的特性をより良好なものとすることができる。ここでいうシランカップリング剤とは下記式

【0058】

【化15】



【0059】

〔ここでYはアミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、ビニル基、メルカプト基、ハロゲン原子等の樹脂マトリックスと反応性または親和性を有する基、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ単結合または炭素数1～7のアルキレン基を表わし、そのアルキレン分子鎖中に、アミド結合、エステル結合、エーテル結合あるいはイミノ結合が介在してもよく、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれアルコキシ基好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子〕

で表わされるシラン化合物をいい、具体的には、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランおよび γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。またこれら金属系充填材はオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂等で集束処理されていてもよい。これらの繊維状充填材は単独でまたは2種以上を併用してもよい。

【0060】

本発明において、前記芳香族ポリカーボネート共重合体に、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物が、その共重合体に対して0.0001～0.05重量%の割合で配合することができる。このリン化合物を配合することにより、かかる芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

【0061】

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式(1)～(4)よりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物である。

【0062】

【化16】



【0063】

【化17】



【0064】

【化18】



【0065】

【化19】



【0066】

ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数1～20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数6～15のアリール基またはベンジル、フェネチルなどの炭素数7～18のアラルキル基を表している。また1つの化合物中に2つのアルキル基が存在する場合は、その2つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0067】

上記(1)式で示されるリン化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられ、上記(2)式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピ

ルホスフェートなどが挙げられ、上記（３）式で示されるリン化合物としては、テトラキス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）－４，４－ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記（４）式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。なかでも、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリエチルホスフェート、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ビス（２，４－ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく使用される。

【００６８】

かかるリン化合物の配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して０．０００１～０．０５重量％であり、０．０００５～０．０２重量％が好ましく、０．００１～０．０１重量％が特に好ましい。配合量が０．０００１重量％未満では上記効果が得られ難く、０．０５重量％を超えると、逆に該芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性に悪影響を与え、また耐加水分解性も低下するので好ましくない。

【００６９】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤やベンゾフラノン系酸化防止剤を示すことができる。フェノール系酸化防止剤としては、具体的には例えば、トリエチレングリコール－ビス（３－（３－*tert*－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、１，６－ヘキサンジオール－ビス（３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、ペンタエリスリトール－テトラキス（３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、オクタデシル－３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、*N,N*－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシナマイド）、３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシ－ベンジルホスホネート－ジ

エチルエステル、トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、3,9-ビス {1,1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル} -2,4,8,10-テトラオキサスピロ (5,5) ウンデカンなどが挙げられる。またベンゾフラノン系酸化防止剤としては、具体的には例えば、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(2,3-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲は芳香族ポリカーボネート共重合体に対して、0.0001~0.05重量%である。

【0070】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。この一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを配合することにより、前記芳香族ポリカーボネート共重合体の成形時の金型からの離型性が改良され、光学部品の成形においては、離型荷重が少なく離型不良による成形品の変形を防止できる。また、芳香族ポリカーボネート共重合体の溶融流動性が改善される利点もある。

【0071】

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1~20の一価または多価アルコールと炭素原子数10~30の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。

【0072】

また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでも、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリト

ールテトラステアレートが好ましく用いられる。

【0073】

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステル配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.01～2重量%であり、0.015～0.5重量%が好ましく、0.02～0.2重量%がより好ましい。配合量が0.01重量%未満では上記効果が得られず、2重量%を越えると金型表面の汚れの原因ともなる。

【0074】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、さらに光安定剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤などの添加剤を、耐熱性や機械的特性を損なわない範囲で加えることができる。

【0075】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない量の難燃剤を配合することができる。難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤、有機塩系難燃剤、芳香族リン酸エステル系難燃剤、あるいは、ハロゲン化芳香族リン酸エステル型難燃剤等があげられ、それらを一種以上配合することができる。具体的にハロゲン化ビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤は、テトラクロロビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤、テトラクロロビスフェノールAとビスフェノールAとの共重合ポリカーボネート型難燃剤、テトラブロモビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤、テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAとの共重合ポリカーボネート型難燃剤等である。具体的に有機塩系難燃剤は、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、ビス(2, 6-ジブロモ-4-クミルフェニル)リン酸カリウム、ビス(4-クミルフェニル)リン酸ナトリウム、ビス(p-トルエンスルホン)イミドカリウム、ビス(ジフェニルリン酸)イミドカリウム、ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)リン酸カリウム、ビス(2, 4-ジブロモフェニル)リン酸カリウム、ビス(4-ブロモフェニル)リン酸カリウム、ジフェニルリン酸カリウム、ジフェニルリン酸ナトリウム、パーフルオロ

ブタンスルホン酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウムあるいはカリウム、ヘキサデシル硫酸ナトリウムあるいはカリウム等である。具体的にハロゲン化芳香族リン酸エステル型難燃剤は、トリス（2，4，6-トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（2，4-ジブロモフェニル）ホスフェート、トリス（4-ブロモフェニル）ホスフェート等である。具体的に芳香族リン酸エステル系難燃剤は、トリフェニルホスフェート、トリス（2，6-キシリル）ホスフェート、テトラキス（2，6-キシリル）レゾルシンジホスフェート、テトラキス（2，6-キシリル）ヒドロキノンジホスフェート、テトラキス（2，6-キシリル）-4，4'-ビフェノールジホスフェート、テトラフェニルレゾルシンジホスフェート、テトラフェニルヒドロキノンジホスフェート、テトラフェニル-4，4'-ビフェノールジホスフェート、芳香環ソースがレゾルシンとフェノールでありフェノール性OH基を含まない芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがレゾルシンとフェノールでありフェノール性OH基を含む芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがヒドロキノンとフェノールでありフェノール性OH基を含まない芳香族ポリホスフェート、同様のフェノール性OH基を含む芳香族ポリホスフェート、

（以下に示す「芳香族ポリホスフェート」は、フェノール性OH基を含む芳香族ポリホスフェートと含まない芳香族ポリホスフェートの両方を意味するものとする）芳香環ソースがビスフェノールAとフェノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがテトラブロモビスフェノールAとフェノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがレゾルシンと2，6-キシレノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがヒドロキノンと2，6-キシレノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがビスフェノールAと2，6-キシレノールである芳香族ポリホスフェート、芳香環ソースがテトラブロモビスフェノールAと2，6-キシレノールである芳香族ポリホスフェート等である。

【0076】

これらの難燃剤の中で、ハロゲン化ビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤として、テトラブロモビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤、テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAとの共重合ポリカーボネートが好ましく、更にテトラブロモビスフェノールAのポリカーボネート型難燃剤が好ま

しい。有機塩系難燃剤としてはジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。芳香族リン酸エステル系難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルフスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、レズルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、ビス（2, 3ジブロモプロピル）ホスフェート、トリス（2, 3ジブロモプロピル）ホスフェートが好ましい。これらの中でも、オゾン層を破壊しない芳香族リン酸エステル系難燃剤であるトリフェニルホスフェート、トリクレジルフスフェート、レズルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）が最も好ましい。

【0077】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物には、他の樹脂を本発明の目的が損なわれない範囲であれば配合することもできる。

【0078】

かかる他の樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル／スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリメタクリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。

【0079】

またエラストマーとしては、例えばイソブチレン／イソプレンゴム、スチレン／ブタジエンゴム、エチレン／プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、シリコンゴム、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、MBSゴム、MASゴム等が挙げられる。

【0080】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えばタンブラー、V型ブレンダー、スーパーミキサー、ナウターミ

キサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機等で混合する方法が適宜用いられる。こうして得られる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、そのまま又は溶融押出機で一旦ペレット状にしてから、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法等の通常知られている方法で成形品にすることができる。なお、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の混和性を高めて安定した離型性や各物性を得るためには、溶融押出において二軸押出機を使用するのが好ましい。更に無機充填材を配合する場合には直接押出機ホッパー口あるいは押出機途中から投入する方法、ポリカーボネート共重合体と予め混合する方法、一部のポリカーボネート共重合体と予め混合してマスターを作成し投入する方法、かかるマスターを押出機途中から投入する方法のいずれの方法も取ることができる。

【 0 0 8 1 】

本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物は、ASTM D 2 5 7 に準拠して測定した表面固有抵抗値が 1×10^{12} 以下であることが好ましく、 1×10^{10} 以下がより好ましく、 1×10^8 以下であることが最も好ましい。表面固有抵抗値が 1×10^{12} より大きくなると、導電性が十分でなくなり、該樹脂組成物を電子機器の搬送トレイ等を使用した場合、電子機器をショートさせる可能性がある為好ましくない。

【 0 0 8 2 】

本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物は、溶融押出や成形時に発生するポリカーボネート共重合体の蒸気に刺激性がなく、よって皮膚を侵すこともないため、安全に取り扱うことができる。

【 0 0 8 3 】

かくして得られた本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、パソコン、ワープロ、ファクス、コピー機、プリンター等のOA機器のハウジング及びシャーシ、半導体やメモリ、ハードディスク等の生産時にこれらを搬送する際に使用される搬送トレイ、CDやCD-ROM、CD-R、CD-RW、MO、DVD、DVD-ROM、DVD-R等、光ディスクや光磁気ディスク等のトレイ、シャーシ、ターンテーブル、ピックアップシャーシ、各種ギア等のOA内部部品、テレビ、ビデオ、DVDプレーヤー、ゲーム機、電気洗濯機、電気乾燥機、電

気掃除機等の家庭電器製品のハウジングや部品、電気鋸、電動ドリル等の電動工具、望遠鏡鏡筒、顕微鏡鏡筒、カメラボディ、カメラハウジング、カメラ鏡筒等の光学機器部品、自動車の計器パネル等に有用である。

【 0 0 8 4 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中、「部」は「重量部」を意味している。なお、評価は下記の方法により実施した。

【 0 0 8 5 】

(I) 評価項目

(1) 比粘度

ポリマー 0.7 g を 1 0 0 m l の塩化メチレンに溶解し 2 0 ℃ の温度で測定した。

(2) ガラス転移点 (T g)

ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株) 社製 2 9 1 0 型 D S C を使用し、昇温速度 2 0 ℃ / m i n にて測定した。

(3) 耐熱性

A S T M D 6 4 8 に準拠し、荷重 1 8 . 5 k g にて荷重たわみ温度を測定した。

(4) 導電性

A S T M D 2 5 7 に準拠し、表面固有抵抗値を測定した。

(5) 吸水率

A S T M D - 0 5 7 0 に準拠し 2 3 ℃、2 4 時間水浸漬後の吸水率を測定した。

(6) 刺激性

下記手法により測定用の成形片を成形する際に、刺激性を感じるまたは皮膚がかぶれたものについて“×”、刺激性がないまたは皮膚がかぶれたりすることがないものについて“○”とした。

【 0 0 8 6 】

(II) 組成物中の各成分の合成

(a) ポリカーボネート樹脂

◎本発明のポリカーボネート共重合体の製造—その1

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 2 1 5 3 8 部、4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 4 2 2 9 部を入れ、ビスフェノール A 1 9 4 9 部、ビスクレゾールフルオレン 3 2 3 1 部およびヒドロサルファイト 1 0 . 9 部を溶解した後、塩化メチレン 1 4 5 3 0 部を加えた後、攪拌しながら 1 6 ~ 2 0 °C でホスゲン 2 2 0 0 部を 6 0 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 1 1 5 . 4 部と 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 7 0 5 部を加え、さらにトリエチルアミン 2 . 6 部を添加して 2 0 ~ 2 7 °C で 4 0 分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノール A とビスクレゾールフルオレンの比がモル比で 5 0 : 5 0 の比粘度が 0 . 2 7 2、T_g が 1 9 7 °C である黄白色のポリマー 5 5 2 0 部を得た (収率 9 6 %)。このポリカーボネート共重合体にトリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト 0 . 0 5 0 %、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートを 0 . 0 1 0 %、ペンタエリスリトールテトラステアレートを 0 . 0 3 0 % 加え、押出し機でシリンダ温度 3 0 0 °C にて押出しポリカーボネート共重合体ペレット (EX-PC1) を得た。

【 0 0 8 7 】

◎本発明のポリカーボネート共重合体の製造—その2

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 1 9 5 8 0 部、4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 3 8 4 5 部を入れ、ビスフェノール A 2 8 3 5 部、ビスクレゾールフルオレン 1 1 7 5 部およびヒドロサルファイト 8 . 4 部を溶解した後、塩化メチレン 1 3 2 0 9 部を加えた後、攪拌しながら 1 8 ~ 2 0 °C でホスゲン 2 0 0 0 部を 6 0 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール 9 3 . 2 部と 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 6 4 1 部を加え、さらにトリエチルアミン 2 . 0 部を添加して 2 0 ~ 2 7 °C で 4 0 分間攪

拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの比がモル比で80:20の比粘度が0.374、T_gが173℃である黄白色のポリマー4230部を得た（収率94%）。このポリカーボネート共重合体にトリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.050%、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを0.010%、ペンタエリスリトールテトラステアレートを0.030%加え、押出し機でシリンダ温度280℃にて押出しポリカーボネート共重合体ペレット（EX-PC2）を得た。

【0088】

◎比較のための芳香族ポリカーボネート樹脂の製造—その1

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水20980部、水酸化カリウム1523部を入れ、ビスフェノールA886部、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（以下、“ビスフェノールフルオレン”）1360部およびハイドロサルファイト4.7部を溶解した後、塩化メチレン13210部を加えた後、攪拌しながら18~20℃でホスゲン1000部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール52.4部と水酸化カリウム218部を加え、さらにトリエチルアミン2.7部を添加して20~27℃で40分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノールAとビスフェノールフルオレンの比がモル比で50:50の比粘度が0.272、T_gが205℃である黄白色のポリマー2250部を得た（収率90%）。このポリカーボネート共重合体にトリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.050%、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを0.010%、ペンタエリスリトールテトラステアレートを0.030%加え、押出し機でシリンダ温度300℃にて押出しポリカーボネート共重合体ペレット（CEX

-PC1)を得た。

【0089】

◎比較のための芳香族ポリカーボネート樹脂の製造—その2

上記EX-PC1製造時、ビスフェノールA3907部、ビスクレゾールフルオレン59部を用いた以外はEX-PC1製造時と同様にしてビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの比がモル比で99:1の比粘度が0.390、T_gが148℃である黄白色のポリマー3870部を得た(収率95%)。このものをEX-PC1製造時と同様にして芳香族ポリカーボネート樹脂ペレット(CEX-PC2)を得た。

【0090】

(b) 炭素系充填材

◎炭素繊維: ベスファイトHTA-C6-U; 東邦レーヨン(株)製、PAN系、エポキシ収束処理、繊維径7ミクロン

◎カーボンブラック: ケッチェンブラックEC600JD; ライオン(株)製(“CB”と称する)

【0091】

[実施例1~5、比較例1~4]

上記で得られたEX-PC1およびEX-PC2、またはCEX-PC1およびCEX-PC2、並びに表1および表2記載の各成分をダンブラーを使用して均一に混合した後、30mmφベント付き二軸押出機(神戸製鋼(株)製KTX-30)により、シリンダー温度300℃、10mmHgの真空度で脱気しながらペレット化し、得られたペレットを120℃で5時間乾燥後、射出成形機(住友重機械工業(株)製SG150U型)を使用して、シリンダー温度330℃、金型温度100℃の条件で測定用の成形片を作成した。各評価結果を表1および表2に示す。

【0092】

それぞれの比較で明らかな如く本発明のポリカーボネート共重合体と炭素繊維からなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、比較例の芳香族ポリカーボネート樹脂を用いたものに比較して耐熱性・導電性が優れており、刺激性もないこと

がわかる。

【0093】

【表1】

| | | 単位 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 |
|----|----------------|---------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 組成 | ポリカーボネート 樹脂 | EX-PC1 | 重量部 100 | | 100 | 100 | 100 |
| | | EX-PC2 | 重量部 | 100 | | | |
| | | CEX-PC1 | 重量部 | | | | |
| | | CEX-PC2 | 重量部 | | | | |
| | 炭素系充填材 | 炭素繊維 | 重量部 20 | 20 | 12 | | 10 |
| | | CB | 重量部 | | | 10 | 1 |
| 評価 | 荷重たわみ温度 | | ℃ | 192 | 171 | 191 | 186 |
| | 導電性 | | Ω | 10 ⁴ | 10 ⁴ | 10 ⁵ | 10 ³ |
| | 吸水率 | | 重量% | 0.16 | 0.18 | 0.17 | 0.17 |
| | 刺激性 | | - | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0094】

【表 2】

| | | | 単位 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|----|------------|---------|----------|-----------|-----------|--------|--------|
| 組成 | ポリカーボネート樹脂 | EX-PC1 | 重量部 | 100 | | | |
| | | EX-PC2 | 重量部 | | 100 | | |
| | | CEX-PC1 | 重量部 | | | 100 | |
| | | CEX-PC2 | 重量部 | | | | 100 |
| | 炭素系充填材 | 炭素繊維 | 重量部 | 0 | 0 | 20 | 20 |
| | | CB | 重量部 | | | | |
| 評価 | 荷重たわみ温度 | | ℃ | 182 | 158 | 195 | 147 |
| | 導電性 | | Ω | 10^{15} | 10^{16} | 10^4 | 10^4 |
| | 吸水率 | | 重量% | 0.18 | 0.20 | 0.26 | 0.20 |
| | 刺激性 | | — | ○ | ○ | × | ○ |

【0095】

【発明の効果】

本発明の高耐熱導電性ポリカーボネート樹脂組成物は、耐熱性が良好であり、かつ導電性に優れ、皮膚に対する刺激性がなく、さらに吸水率が低いため、各種電気・電子機器のハウジングやシャーシ、半導体やメモリ、ハードディスク等の生産時にこれらを搬送する際に使用される搬送トレイなどに特に好適に使用される。

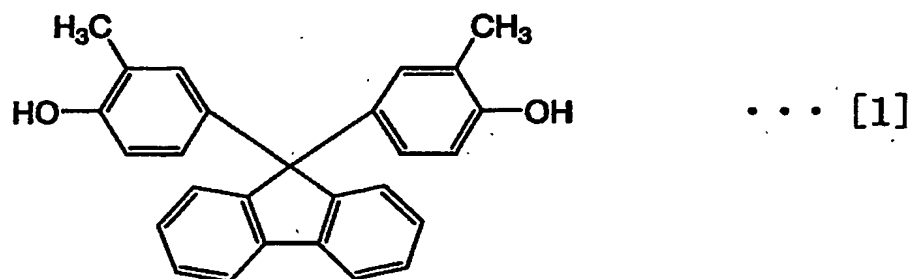
【書類名】 要約書

【要約】

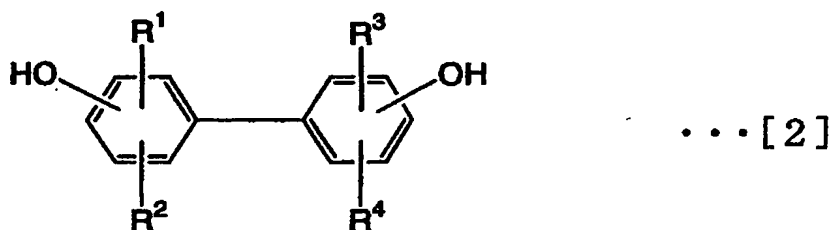
【課題】 良好な耐熱性を有し、かつ導電性に優れ、さらに皮膚に対する刺激性がない高耐熱導電性ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%が下記式〔1〕で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、95～5モル%が下記一般式〔2〕

【化1】



【化2】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基またはハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO、またはCOO基である〕で表される芳香族ジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート共重合体、および(B)炭素系充填材からなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000215888]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1995年 6月19日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 |
| 氏 名 | 帝人化成株式会社 |